Ueber

Nitrotoluidin.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde der Naturwissenschaft

unter dem Præsidium

von

Dr. **Adolph Strecker,**

ordentlichem Professor der Chemie an der Universität Tübingen,

vorgelegt von

Albert Bilfinger

aus Hirsau.

Tübingen, 1866.

Druck von Heinrich Laupp.

Ueber

Nitrotoluidin.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde der Naturwissenschaft

unter dem Præsidium

von

Dr. Adolph Strecker,

ordentlichem Professor der Chemie an der Universität Tübingen,

vorgelegt von

Albert Bilfinger

aus Hirsau.

Tübingen, 1866.

Druck von Heinrich Laupp.

Vorwort.

Die folgenden Untersuchungen wurden im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Strecker ausgeführt, dem ich für seine gütige Unterstüzung meinen verbindlichsten Dank sage.

Tübingen, März 1866.

A. Bilfinger.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550015_0049

Ueber Nitrotoluidin.

Es gibt bekanntlich 2 isomere als Nitranilin bezeichnete Verbindungen $C_{12} H_6 (NO_4) N$, welche man durch die Buchstaben α und β Nitranilin von einander unterscheidet. Ersteres wurde von Muspratt und Hofmann [1]) durch Reduction des Binitrobenzols mit Schwefelammonium erhalten, letzteres von Arppe [2]) durch Behandlung gewisser Anile mit Salpetersäure dargestellt.

Die Ursache der Verschiedenheit dieser beiden Verbindungen ist nicht näher nachgewiesen, sondern man vermuthet, wie Wurz zuerst ausgesprochen, dass in dem einen Nitranilin die Gruppe NO_4 in dem kohlenstoffhaltigen Radical enthalten sei, in dem andern aber dieselbe den Wasserstoff des Ammoniacs vertrete, was man durch folgende Schreibweisen einfach ausdrücken kann.

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 57. S. 215.
2) Ebendaselbst Bd. 93. S. 357.

$$\alpha \text{ Nitranilin } N \left\{ \begin{matrix} C_{12}\ H_4\ (NO_4) \\ H_2 \end{matrix} \right.$$

$$\beta \text{ Nitranilin } N \left\{ \begin{matrix} C_{12}\ H_5 \\ NO_4 \\ H \end{matrix} \right.$$

Von dem α Nitranilin hat Haarhaus [1]) gezeigt, dass es sich ähnlich wie Nitrobenzol oder die Nitrobenzoësäure gegen Natriumamalgam in essigsaurer Lösung verhält, insofern sämmtlicher Sauerstoff der Untersalpetersäure entzogen, und unter Verdopplung des Molecüls 2 Atome Wasserstoff aufgenommen werden, wodurch das Hydrazoanilin entsteht.

Mit dem β Nitranilin hat Haarhaus keine genauen Versuche angestellt.

Ich habe zwar nicht mit dem β Nitranilin, aber mit dem homologen Nitrotoluidin unter der Leitung des Herrn Professor Strecker einige Versuche gemacht, welche ich in Folgendem beschreiben will.

Als Ausgangspunct für diese Versuche diente mir das käufliche Toluidin, woraus ich durch Einwirkung von Essigsäure Acetotoluidin darstellte. Dasselbe wurde zuerst von Riche und Bernard [2]) aus Anilinrückständen gewonnen, und später durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Toluidin erhalten nach folgender Gleichung:

---

1) Dissertation über Hydrazoanilin.

2) Kopp u. Will, Jahresbericht 1853. S. 428.

$$\underbrace{C_{14}\,H_9\,N}_{\text{Toluidin}} + C_4\,H_3\,O_2\,Cl = \underbrace{C_{18}\,H_{11}\,NO_2}_{\text{Acetotoluidin}} + HCl.$$

Da aber diese Methode zur Darstellung desselben in grösserer Menge zu umständlich ist, so stellte ich es nach einem einfacheren Verfahren durch Behandlung von Eisessig mit Toluidin dar. Man erhitzt das Toluidin längere Zeit mit demselben in einer Retorte, die vornen mit einem langen aufwärts gerichteten Glasrohr versehen ist, worinn sich die übergehende Essigsäure wieder verdichtet, und in die Retorte zurückfliesst. Nach mehrstündiger Einwirkung wurde der Inhalt der Retorte der Destillation unterworfen, wobei die Vorlage gewechselt wurde, sobald das Destillat im Retortenhals zu erstarren begann.

Man erhält es auf diese Weise in gelben krystallinischen Massen, die durch Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten werden können. Es scheidet sich daraus in farblosen Nadeln ab, die dem schiefrhombischen System [1]) angehören. Die Krystalle stellen schiefoblonge Säulen mit Schiefendfläche dar. Schiefer Axenwinkel a/c ungefähr 65°.

Ich brachte nun Stücke von Acetotoluidin nach und nach in rauchende Salpetersäure, worinn sie sich unter Erwärmung und Entwicklung brauner Dämpfe

1) Herr Dr. G. Werner in Stuttgart hatte die Güte, mir sämmtliche Krystalle zu messen.

lösten. Die dunkelroth gefärbte Lösung wurde in destillirtes Wasser gegossen, auf welchem sich nach einiger Zeit eine gelbbraune weiche Substanz abschied, die bald erstarrte, die mit destillirtem Wasser abgewaschen, und an der Luft getrocknet wurde.

Diese Substanz wurde mit Aether behandelt, worinn sie sich nur zum Theil löste, und die Lösung durch Filtration von dem unlöslichen Theil getrennt. Bei 50° Cels. etwas eingedampft, schied die Lösung, nachdem sie einige Stunden der Ruhe überlassen war, gelbe nadelförmige Krystalle ab, die durch öfteres Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wurden.

Um die Zusammensetzung dieser Krystalle kennen zu lernen, wurden sie mit Kupferoxyd, chlorsaurem Kali und vorgelegten Kupferspähnen wiederholt verbrannt.

I. Verbrennung.

Angewandte Substanz	0,2246	Gramm
gab Kohlensäure	0,4565	„
gab Wasser	0,1058	„

II. Verbrennung.

Angewandte Substanz	0,3116	Gramm
gab Kohlensäure	0,6345	„
gab Wasser	0,1539	„

III. Verbrennung.

Angewandte Substanz 0,1685 Gramm
gab Kohlensäure 0,3424 „
gab Wasser 0,0832 „

Auf Procente berechnet ergeben sich folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	55,58	55,51	55,41
Wasserstoff	5,24	5,48	5,48.

Der Stickstoffgehalt der Krystalle wurde durch eine absolute Stickstoffbestimmung ermittelt, wobei 0,588 Gramm Substanz 90 C. C. Stickstoff lieferten bei dem Barometerstand = 741 Mm. und der Temperatur 20,5° Cels.

90 C. C. Stickstoff = 18,10 %.

Die Zusammensetzung der Krystalle entspricht der Formel des Nitrotoluidins

$$C_{14} H_8 (NO_4) N$$

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	55,26	55,41
Wasserstoff	5,26	5,48
Stickstoff	18,42	18,10

Dieses so dargestellte Nitrotoluidin erweist sich als schwache Base; sie schmilzt bei 91° Cels. und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, wobei ein kleiner Theil sublimirt. Aus concentrirter Lösung scheidet

es sich in feinen gelben Nadeln ab, die dem schiefrhombischen Krystallsystem angehören. Sie zeigen die Combination einer Oblongsäule mit einer rhombischen Säule. Winkel der rhombischen Säule ungefähr 70 ° und 110 °.

Aus verdünnten Lösungen hingegen scheidet es sich in schönen honiggelben und durchsichtigen Krystallen ab, die zu dem monoklinometrischen System gehören, und in der Richtung der Schiefendflächen, weniger deutlich in der Richtung der Flächen des Augitpaars, spaltbar sind.

An denselben sind folgende Flächen:

Die schiefrhombische Säule; ihre Flächen machen vornen einen stumpfen Winkel von 92 ° 17′.

Die Schiefendfläche; sie steht unter einem Winkel von 96 ° 50′ respect. 83 ° 10′ auf den Säulenflächen.

Ein Augitpaar (das ebenso gut als Säule genommen werden könnte) und dessen Flächen rechts und links unter Winkeln von 91 ° 42′ zusammenstossen.

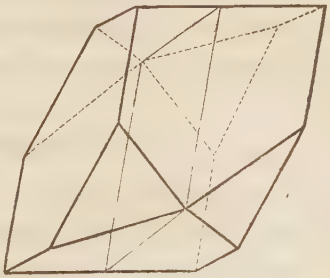
Nach diesen Resultaten berechnen sich die Axenverhältnisse folgendermaassen:

Nennt man die Hauptaxe parallel der Säule — c, die nach vorn gerichtete Klinodiagonale — a, die Orthodiagonale — b, so ist das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0{,}932 : 0{,}957 : 1.$$

Der Winkel zwischen Hauptaxe und Klinodiagonale beträgt 99 ° 29′.

Bei den meisten Krystallen sind die obengenannten Flächen in ziemlich gleichmässiger Entwicklung vorhanden, die Säule mächtig verkürzt. Nur die grösseren Krystalle haben die Säule und die Schiefendfläche vorherrschend, die Flächen des Augitpaars untergeordnet entwickelt, siehe beistehende Figur.



Die 4 feinen nicht punctirten Linien deuten die Richtung der Hauptspaltbarkeit an.

Das β Nitrotoluidin vereinigt sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen, von denen das salzsaure Salz durch Auflösen von Nitrotoluidin in verdünnter Salzsäure dargestellt wurde. Es schied sich beim Eindampfen der Lösung in schönen gelben und durchsichtigen Krystallen ab.

Ohne Zweifel ist dieses β Nitrotoluidin, von dem von Cahours aus Binitrotoluol dargestellten, verschieden, und ich bezeichne es daher als β Nitrotoluidin, obgleich die flüchtige Beschreibung von

Cahours keine bestimmten Anhaltspuncte zur Vergleichung dieser beiden Basen liefert.

Der in Aether unlösliche Theil (das Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Acetotoluidin) wurde mit Weingeist behandelt, in welchem er sich beim Kochen löste, und beim Erkalten in warzenförmigen Krystallen abschied, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt wurden.

Diese Substanz wurde, nachdem sie bei 100 ° C. getrocknet war, mit Kupferoxyd, chlorsaurem Kali und vorgelegten Kupferspähnen verbrannt.

I. Verbrennung.

Angewandte Substanz	0,1638	Gramm
gab Kohlensäure	0,2871	„
gab Wasser	0,0608	„

II. Verbrennung.

Angewandte Substanz	0,1847	Gramm
gab Kohlensäure	0,3248	„
gab Wasser	0,0761	„

III. Verbrennung.

Angewandte Substanz	0,2112	Gramm
gab Kohlensäure	0,3711	„
gab Wasser	0,088	„

Auf Procente berechnet ergeben sich folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	47,80	47,98	47,92
Wasserstoff	4,53	4,57	4,62.

Eine absolute Stickstoffbestimmung mit 0,3768 Gr. Substanz ergab 64 C. C. Stickstoff bei dem Barometerstand = 739 Mm. und der Temperatur 30 ° Cels.

64 C. C. Stickstoff = 17,9%.

Aus dieser procentischen Zusammensetzung erhält man die Formel

$$C_{32} H_{17} N_5 O_{14}$$

wesshalb man diese Substanz als ein Gemenge von Binitrotoluidin und Nitrotolylacetamid betrachten kann, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Nitrotolylacetamid	$C_{18} H_{10} N_2 O_6$
Binitrotoluidin	$C_{14} H_7 N_3 O_8$
	$C_{32} H_{17} N_5 O_{14}$

Die weingeistige Lösung, aus der sich dieses Gemenge abgeschieden hatte, wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei eine harzartige braune Masse zurückblieb, die selbst bei längerem Austrocknen nicht fest wurde. Sie wurde ihrer ungeeigneten Beschaffenheit halber nicht weiter untersucht.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass man bei Einwirkung von Salpetersäure auf Acetotoluidin

nicht immer ein gleiches Product erhält. Nimmt man hiezu eine verdünnte Säure, so erhält man kein vollständig nitrirtes Product, bei Anwendung einer sehr concentrirten Säure aber bildet sich eine bedeutende Menge eines braunen Harzes, das ohne Zweifel von einer zu starken Einwirkung der Salpetersäure herrührt.

Es wurden Versuche mit Salpetersäure von verschiedenem specifischem Gewicht gemacht, und gefunden, dass eine Säure von 1,54 specifischem Gewicht am geeignetsten hiezu ist, man erhält hiebei eine verhältnissmässig geringe Menge dieses braunen Harzes, und ein vollständig nitrirtes Product.

Von Interesse war nun die Einwirkung von Wasserstoff in statu nascenti auf Nitrotoluidin, da nach den Untersuchungen von Hofmann und Bechamp in solchen Verbindungen NO_4 in NH_2 übergeführt wird, was besonders bei Anwendung von Schwefelwasserstoff in alcalischen Flüssigkeiten, Eisen- und Essigsäure der Fall ist.

Bei Anwendung anderer Reductionsmittel, besonders von Natriumamalgam, fand Strecker, dass diesen Verbindungen zuerst nur Sauerstoff ohne Ersatz entzogen, und erst bei fortschreitender Behandlung mit Natriumamalgam von denselben Wasserstoff aufgenommen wird; so bildet sich bei Einwirkung

von Natriumamalgam auf Nitrobenzoësäure Azobenzoësäure unter Verdopplung des Moleculargewichts, und unter Austritt von Sauerstoff. Bei weiterer Einwirkung desselben geht die Azobenzoësäure unter Aufnahme von Wasserstoff in Hydrazobenzoësäure über.

Nitrobenzoësäure	$C_{14} H_5 (NO_4) O_4$
Azobenzoësäure	$C_{28} H_{10} N_2 O_8$
Hydrazobenzoësäure	$C_{28} H_{12} N_2 O_8$

Dass dieses Verhalten nicht allein den Nitrosäuren eigen ist, sondern dass bei Nitrobasen ähnliche Verhältnisse vorkommen, haben Werigo und Haarhaus gezeigt. Ersterer stellte aus Nitrobenzol Azobenzol und Benzidin dar, während der Letztere Nitroanilin in Hydrazoanilin überführte.

Nitrobenzol	$C_{12} H_5 (NO_4)$
Azobenzol	$C_{24} H_{10} N_2$
Benzidin	$C_{24} H_{12} N_2$

Nitroanilin	$C_{12} H_6 (NO_4) N$
Azoanilin	$C_{24} H_{12} N_4$?
Hydrazoanilin	$C_{24} H_{14} N_4$

Das Azoanilin wurde bis jetzt noch nicht dargestellt.

Ich liess nun auf dieses β Nitrotoluidin Natriumamalgam einwirken, indem in eine weingeistige Lösung desselben Natriumamalgam in kleinen Stücken gebracht wurde unter Zusatz von etwas Essigsäure. Anfangs entwich hiebei kein Wasserstoff, sondern erst nach einiger Zeit trat Entwicklung desselben ein unter Abscheidung einer schön gelb gefärbten Substanz, die in Weingeist, Aether, verdünnten Säuren und verdünnten Alcalilösungen unlöslich war. Von concentrirten Säuren wie Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, ebenso von concentrirten Alcalilösungen wurde sie unter Zersetzung gelöst.

Diese Substanz wurde durch Schlämmen mit Weingeist von anhängendem Quecksilber befreit, und mit destillirtem Wasser abgewaschen. Sie wurde zuerst bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure, später bei 100 ° Cels. getrocknet, wobei sie nichts an Gewicht verlor. Bei stärkerem Erhitzen zersetzte sie sich, ohne zu sublimiren, mit Hinterlassung einer schwarzen kohligen Masse.

Um nun die Zusammensetzung derselben kennen zu lernen, wurde sie mit Kupferoxyd, chlorsaurem Kali und vorgelegten Kupferspähnen mehrmals verbrannt.

I. Verbrennung.

Angewandte Substanz	0,1941	Gramm
gab Kohlensäure	0,4575	„
gab Wasser	0,1170	„

II. Verbrennung.

Angewandte Substanz	0,2750	Gramm
gab Kohlensäure	0,6451	„
gab Wasser	0,1535	„

III. Verbrennung.

Angewandte Substanz	0,2113	Gramm
gab Kohlensäure	0,4972	„
gab Wasser	0,1231	„

Auf Procente berechnet ergeben sich folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	64,28	63,98	64,17
Wasserstoff	6,69	6,20	6,47.

Der Stickstoffgehalt der Substanz wurde mittelst einer absoluten Stickstoffbestimmung ermittelt. Hiebei ergab sich aus 0,2932 Gramm Substanz 37 C. C. Stickstoff bei dem Barometerstand = 733,15 Mm. und der Temperatur 19 ° Cels.

37 C. C. Stickstoff = 14 %.

Nach der procentischen Zusammensetzung berechnet sich die Formel:

$C_{42} H_{24} N_4 O_8$

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	63,63	63,98
Wasserstoff	6,06	6,20
Stickstoff	14,14	14,00

Vergleicht man diese Formel mit der des Nitrotoluidins, so sieht man, dass sie sich von derselben $N_2 O_4$ von derselben unterscheidet.

$C_{42} H_{24} N_6 O_{12}$ $C_{42} H_{24} N_4 O_8$

Nitrotoluidin

Es bleibt jedoch unbestimmt, ob das Natrium diesen Sauerstoff allein aufgenommen hat, so dass der Stickstoff als solcher frei geworden ist, oder ob die Reduction noch weiter gegangen, und der Stickstoff als Ammoniac ausgetreten ist.

Seinen Eigenschaften nach ist dieser Körper weder als Base, noch als Säure zu betrachten, da er sich weder mit Basen, noch mit Säuren vereinigt. Ueber die Constitution desselben lässt sich vorläufig, so lange seine Zersetzungsproducte nicht genauer untersucht sind, keine bestimmte Ansicht aufstellen.

Das Filtrat wurde mit destillirtem Wasser verdünnt, wodurch in demselben kein Niederschlag ent-

stand, auch nach dem Eindampfen desselben auf dem Wasserbad blieb nur essigsaures Natron zurück. Mit Metallsalzen, basisch-essigsaurem Bleioxyd, oder schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, entstanden keine Niederschläge. Es ist desshalb anzunehmen, dass sich hier nur dieser neue oben beschriebene Körper gebildet hat.